

MANUFACTURE OF ORGANIC ELECTROLUMINESCENT

Patent number: JP10041069
Publication date: 1998-02-13
Inventor: FUJIMORI SHIGEO; HIMESHIMA YOSHIO; KOHAMA TORU
Applicant: TORAY IND INC
Classification:
- international: H05B33/10
- european:
Application number: JP19970094613 19970327
Priority number(s):

Abstract of JP10041069

PROBLEM TO BE SOLVED: To attain favorable pattern process accuracy by forming part of an element where pattern is made through a mask brought into tight contact with a substrate by means of a magnetic force.

SOLUTION: A mask is a plate- or film-like planar member with one or more openings so that an organic material electrode material caused by vapor deposition or the like to travel toward a substrate deposits through the openings placed before the substrate and to produce a pattern of an organic electroluminescent element corresponding to the shapes of the mask openings. An important thing here is that the tight contact between the mask and the substrate is improved by a magnetic force. This reduces the proportion of the area where deposition substance or the like finds its way around into, or the mask-shaped area where deposition substance finds its way seeping, and enables a fine pattern processing which has been conventionally impossible. In this case, either both of the substrate and the mask may be magnetic.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-41069

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月13日

(51) Int.Cl.⁹
H 0 5 B 33/10

識別記号 庁内整理番号

F I
H 0 5 B 33/10

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数17 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-94613

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月27日

(31) 優先権主張番号 特願平8-122667

(32) 優先日 平8(1996) 4月18日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 藤森 茂雄

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 姫島 義夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 小濱 亨

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ウェットプロセスを用いる必要のない、良好なパターン加工精度をもつ有機電界発光素子の製造方法を提供する。

【解決手段】 陽極と陰極との間に有機化合物からなる発光層が存在する有機電界発光素子において、該素子に含まれるパターン加工部分が、磁力によって基板へ密着させたマスクを介して形成されることを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】陽極と陰極との間に有機化合物からなる発光層が存在する有機電界発光素子において、該素子に含まれるパターン加工部分が、磁力によって基板へ密着させたマスクを介して形成されることを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。

【請求項2】有機電界発光素子の製造面である基板表側に磁場によって吸引力の及ぼされるマスクを配置し、基板裏側には磁場発生源を配置することを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項3】マスクが、Fe、Co、Niのうち1種類以上の元素を合計1%以上含むことを特徴とする請求項1または2記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項4】マスクが、Fe、Co、Niのうち1種類以上の元素を合計20%以上含むことを特徴とする請求項1または2記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項5】マスクの厚さが2mm以下であることを特徴とする請求項1または2記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項6】マスクの厚さが500 μ m以下であることを特徴とする請求項1または2記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項7】マスクの最小パターンピッチが2mm以下であることを特徴とする請求項1または2記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項8】マスクの最小パターンピッチが500 μ m以下であることを特徴とする請求項1または2記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項9】磁場発生源が電磁石であることを特徴とする請求項2記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項10】磁場発生源が永久磁石であることを特徴とする請求項2記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項11】陽極または陰極の少なくとも一方が透明であることを特徴とする請求項1または2記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項12】透明な基板上に透明な陽極が設けられていることを特徴とする請求項1または2記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項13】パターン加工部分が発光層であることを特徴とする請求項1または2記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項14】発光層を蒸着法によって形成することを特徴とする請求項13記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項15】パターン加工部分が陽極または陰極の少なくとも一方であることを特徴とする請求項1または2記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項16】陽極あるいは陰極を蒸着法もしくはスパッタリング法によって形成することを特徴とする請求項15記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項17】有機電界発光素子の非発光部分にスペーサーを設けることを特徴とする請求項1または2記載の有機電界発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機などの分野に利用可能な、電気エネルギーを光に変換できる有機電界発光素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔とが、両極に挟まれた有機蛍光体内で再結合して発光するという有機電界発光素子の研究が近年活発に行われるようになってきた。この素子は、薄型、低駆動電圧下での高輝度発光、蛍光材料を選ぶことによる多色発光が特徴であり注目を集めている。

【0003】有機電界発光素子が高輝度に発光することは、コダック社のC. W. Tangらによって初めて示された(Appl. Phys. Lett. 51(12) 21, p. 913, 1987)。コダック社の提示した有機電界発光素子の代表的な構成は、ITOガラス基板上に、蒸着法によって正孔輸送性のジアミン化合物、発光層である8-ヒドロキシキノリンアルミニウム、そして陰極としてMg:Agを順次設けたものであり、10V程度の駆動電圧で1000cd/m²の緑色発光が可能であった。現在の有機電界発光素子は、上記の素子構成要素の他に電子輸送層を設けているものなど構成を変えているものもあるが、基本的にはコダック社の構成を踏襲している。高輝度および多色発光が可能であるこれらの有機電界発光素子を表示素子などに利用する検討は盛んに進められている。

【0004】しかし、日経エレクトロニクス1996.1.29(No.654)p.102にも指摘されているように、素子のパターン加工が1つの大きな問題となっている。

【0005】例えば、フルカラーディスプレイの場合では、所定の位置にR、G、Bの発光層を形成する必要がある。通常このようなパターン加工はフォトリソ法に代表されるウェットプロセスによって達成されるが、有機電界発光素子を形成する有機膜は水分や有機溶媒、薬液に対する耐久性に乏しい。特開平6-234969号公報に代表されるように、有機材料を工夫することによりウェットプロセスの可能な素子が得られることも示されているが、このような方法では素子に用いる有機材料が限定されてしまう。

【0006】さらに、表示素子には電極のパターン加工が不可欠である。有機層上部の電極をウェットプロセスでパターン加工する際にも、やはり有機膜にダメージを与えることが問題となる。

【0007】このような理由から、従来は、蒸着法に代

表されるドライプロセスによって有機電界発光素子を製造し、パターン加工はマスクを利用して実現することが多かった。つまり、素子を製造する基板前方にマスクを配置して、マスク開口部のみに有機層あるいは電極を蒸着するのである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、微細なパターンに対応するにはマスクの厚さを薄くする必要がある。強度が十分とれないために、たわみなどによって基板とマスクとの密着性は悪化する。したがって、従来方法では、パターンが微細であるほど蒸着物がマスクの影に回り込む部分が無視できず、十分な精度をもって素子のパターン加工を行うことが困難であった。このことは、素子の短絡や、漏れ電流の増加によるクロストーク発生の原因にもなりえる大きな問題であった。例えば、特開平2-66873号公報によれば、パターンピッチ $300\mu\text{m}$ 未満というのは、マスクを用いることによるパターン加工が可能な範囲よりも、かなり小さいピクセルサイズであることが示されている。

【0009】本発明は、かかる問題を解決し、ウェットプロセスを用いることのできない有機電界発光素子において、良好なパターン加工精度を実現できる製造方法を提供することを目的とする。つまり、マスクを基板に対して単に固定することが目的ではなく、従来では不可能であったマスクによる微細なパターン加工を実現するのに必要な、マスクと基板との十分な密着性を発現する方法を提供することが目的である。

【0010】

【課題を解決するための手段】前記課題を達成するために、本発明の製造方法は「陽極と陰極との間に有機化合物からなる発光層が存在する有機電界発光素子において、該素子に含まれるパターン加工部分が、磁力によって基板へ密着させたマスクを介して形成される」ことを特徴とするものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明における有機電界発光素子とは、陽極と陰極との間に有機化合物からなる発光層が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、陽極や陰極あるいは発光層などの素子を構成する層の少なくとも1つがパターン加工されているものである。

【0012】陽極と陰極は、素子の発光に十分な電流が供給できる導電性をもてばよいが、光を取り出すために少なくとも一方の電極が透明であることが望ましい。

【0013】透明な電極は可視光線透過率が30%以上あれば使用に大きな障害はないが、理想的には100%に近い方が好ましい。基本的には、可視光全域にわたってほぼ同程度の透過率を持つことが好ましいが、色を変えたい場合は積極的に吸収を持たせることも可能である。その場合、カラーフィルターや干渉フィルターを用いて変色させる方が技術的には容易である。透明電極の

材質としては、インジウム、錫、金、銀、亜鉛、アルミニウム、クロム、ニッケル、酸素、窒素、水素、アルゴン、炭素から選ばれる少なくとも一種の元素からなることが多いが、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマを用いることも可能であり、特に限定されるものでない。

【0014】本発明において特に好ましい陽極の例としては、透明基板上に置かれた酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化錫インジウム(ITO)などをあげることができる。パターン加工などを施すディスプレイ用途などにおいては、加工性に優れたITOが特に好適な例としてあげることができる。表面抵抗を下げたり電圧降下抑制のために、ITOには少量の銀や金などの金属が含まれていても良く、また、錫、金、銀、亜鉛、インジウム、アルミニウム、クロム、ニッケルをITOのガイド電極として使用することも可能である。中でもクロムはブラックマトリックスとガイド電極の両方の機能を持たせることができることから好適な金属である。素子の消費電力の観点からは、ITOは低抵抗であることが望ましい。例えば $300\Omega/\square$ 以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、現在では $10\Omega/\square$ 程度の基板の供給も可能になっていることから、低抵抗品を使用することが特に望ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常 $100\sim 300\text{nm}$ の間で用いられることが多い。透明基板の材質は特に限定されず、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリイミド、アラミドからなるプラスチック板やフィルムを用いることもできるが、好適な例としてはガラス基板を挙げることができる。ソーダライムガラス、無アルカリガラスなどが用いられ、また厚みも機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、 0.7mm 以上あれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、 SiO_2 などのバリアコートをしたソーダライムガラスも市販されているのでこれを使用できる。ITO膜形成方法は、電子ビーム法、スパッタリング法、化学反応法など特に制限を受けるものではない。

【0015】陰極は、電子を本素子の発光層に効率良く注入できる物質であれば特に限定されない。従って、アルカリ金属などの低仕事関数金属の使用も可能であるが、電極の安定性を考えると、白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、マグネシウム、インジウムなどの金属、またはこれら金属と低仕事関数金属との合金などが好ましい例として挙げられる。また、あらかじめ有機層に低仕事関数金属を微量にドーピングしておき、その後に比較的安定な金属を陰極として成膜することで、電子注入効率を高く保ちながら安定な電極を得ることもできる。これらの電極の作製法も抵抗加熱蒸着、電子ビーム

蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング法などドライプロセスであればよいが、本発明では手軽にできる抵抗加熱蒸着法を使用している。

【0016】有機電界発光素子に含まれる有機層としては、1) 正孔輸送層/発光層、2) 正孔輸送層/発光層/電子輸送層、3) 発光層/電子輸送層、そして、4) 以上の組み合わせ物質を一層に混合した形態の発光層、のいずれであつてもよい。すなわち、素子構成として有機化合物からなる発光層が存在していれば、上記1)～3)の多層積層構造の他に4)のように発光材料単独または発光材料と正孔輸送材料や電子輸送材料を含む発光層を一層設けるだけでもよい。

【0017】正孔輸送層は正孔輸送性物質単独で、あるいは正孔輸送性物質と高分子結着剤により形成され、正孔輸送性物質としては、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)やN, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ジフェニル-4, 4'-ジアミン(NPD)などに代表されるトリフェニルアミン類、N-イソプロピルカルバゾールなどの3級アミン類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドロゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やフタロシアニン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどが好ましいが、特に限定されるものではない。

【0018】発光層材料は主に以前から発光体として知られていたアントラセンやピレン、そして前述の8-ヒドロキシキノリンアルミニウムの他にも、例えば、ビススチリルアントラセン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、そして、ポリチオフェン誘導体などが使用できる。また発光層に添加するドーパントとしては、前述のルブレン、キナクリドン誘導体、フェノキサゾン660、DCM1、ペリノン、ペリレン、クマリン540、ジアザインダセン誘導体などがそのまま使用できる。

【0019】電子輸送性物質としては、電界を与えられた電極間において陰極からの電子を効率良く輸送することが必要で、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが望ましい。そのためには電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。このような条件を満たす物質として8-ヒドロキシキノリンアルミニウム、ヒドロキシベンゾキノリンベリリウム、例えば

2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(t-BuPBD)などのオキサジアゾール系誘導体、薄膜安定性を向上させたオキサジアゾール二量体系誘導体の1, 3-ビス(4-tert-ブチルフェニル-1, 3, 4-オキサジゾリル)ビフェニレン(OXD-1)、1, 3-ビス(4-tert-ブチルフェニル-1, 3, 4-オキサジゾリル)フェニレン(OXD-7)、トリアゾール系誘導体、フェナントロリン系誘導体などがある。

【0020】以上の正孔輸送層、発光層、電子輸送層に用いられる材料は単独で各層を形成することができるが、高分子結着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリサルホン、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などの硬化性樹脂などに分散させて用いることも可能である。

【0021】上記正孔輸送層、発光層、電子輸送層などの有機層の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング法など特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着などの蒸着法が特性面で好ましい。層の厚みは、有機層の抵抗値にもよるので限定することはできないが、経験的には10～1000nmの間から選ばれる。

【0022】電気エネルギーとは主に直流電流を指すが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値および電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力、寿命を考慮するとできるだけ低いエネルギーで最大の輝度が得られるようにするべきである。

【0023】本発明におけるパターン加工部分とは、本質的には有機電界発光素子の発光に関与する部分を意味するが、必要性によっては、発光に関与する部分のコントラストやパターン精度、電気的絶縁性を向上させる目的で形成されるような非発光部分であつてもよいので、特に限定されるものではない。好ましくは発光層、陽極、陰極がパターン加工される。

【0024】発光に関与する部分としては、発光層および電極が特に重要である。これらの形状やサイズは特に限定されるものではなく、用途によって最適なものを使用される。例えば、表示素子やディスプレイの用途では、発光層と電極ならびに非発光領域のパターン形状により規定される1つ以上の発光領域が1つの画素を形成する。つまり、本発明によって加工される発光層もしくは電極のパターン形状やサイズが、画素の形状やサイズ

に一致している必要はない。セグメント方式やドットマトリクス方式などの表示方式によって、その画素の形状は異なるが、画素サイズとしては2mm角以下が好ましい。高精細表示の用途では、画素サイズとして500 μ m角以下が望ましく、さらに好適な画素サイズとして、現在実用化されているフルカラー液晶ディスプレイの単色一画素サイズである100 \times 300 μ mを例示することができる。

【0025】ディスプレイ用途では、発光層や電極のパターン加工形状が繰り返しの周期をもつ場合が少なくない。その場合には、パターン加工サイズの最小ピッチは2mm以下であることが好ましく、さらには500 μ m以下であることがより好ましい。これらディスプレイは単純マトリクス型でも、TFT方式に代表されるアクティブマトリクス型であってもよく、本発明はディスプレイの構造や駆動方式を限定するものではない。

【0026】上記の電極については、有機電界発光素子における陽極および陰極の少なくとも一方を指し、必要性によっては両方の電極を本発明によってパターン加工してもよい。また、電極の導電性を向上させるために付加される、ガイド電極のようなものも含まれる。基本的には、基板上に設けられた一方の電極が先にウェットプロセスによってパターン加工されており、その上に有機層を形成したあと、本発明による方法でもう一方の電極をパターン加工することが好ましい。より好適な例としては、透明基板上で先にパターン加工された透明電極を陽極として、その上に有機層を形成し、有機層上部の陰極を本発明によってパターン加工する工程が挙げられる。

【0027】本発明によってパターン加工される非発光部分は特に限定されないが、好適な例としてブラックマトリクスや発光領域を規定するための絶縁層を挙げることができる。ブラックマトリクスは発光領域の隙間を黒くして、コントラストを向上させる。絶縁層は電極エッジの保護、発光領域の規定および電極間の絶縁性を向上させる。いずれも、材質や形状、サイズを一概に示すことはできず、用途によって最適なものが用いられる。

【0028】本発明におけるマスクとは、板あるいはフィルムのような面状のものに1つ以上の開口部が設けられたものである。蒸着法などによって基板に向かって飛来してくる有機物あるいは電極材料は、基板前方に設置されたマスク開口部を通じて基板上に堆積され、マスク開口部形状に対応した有機電界発光素子のパターン加工が実現される。

【0029】本発明での重要な特徴は、マスクと基板との密着性を磁力によって向上させている点である。このことによって、蒸着物などの回り込み部分、つまり、マスク開口部からマスクの影の部分へにじむように蒸着される部分の割合を減少させ、従来では不可能であった微細なパターン加工が達成される。基板に対するマスクの

位置的な固定、あるいはマスク自身の重量を支えることは本発明の直接的な目的ではないので、磁力によってなされても機械的な接触などによってなされてもよく、特に方法を限定するものではない。

【0030】本発明においては、マスクとその他1つ以上の物体との間に相互に磁力が及ぼし合えば、その関係は特に限定されるものではない。例えばマスクと有機電界発光素子の基板とが磁力によって吸引力を及ぼし合うとすれば、基板が磁石であってもマスク自体が磁石であってもよいし、両者が磁石であってもよい。もちろん、マスクと磁力を及ぼし合う対象は基板である必要はなく、引力もしくは斥力かについても特に限定はされない。本発明における好ましい例としては、有機電界発光素子の製造面である基板表側に、磁場によって吸引力の及ぼされるマスク、すなわち磁石に引き寄せられる材料でできたマスクを設置して、基板裏側に配置された磁石によって該マスクを基板に密着させる方法が挙げられる。必要な磁力の大きさについては、マスクの開口部形状やサイズ、重量、強度などによって異なるので一概には示せないが、マスクの固定を機械的接触によって行う場合には必要なマスクの密着性が十分に得られる以上の磁力が、また、マスクの固定も磁力で行う場合にはマスクの密着性と位置的な固定とが十分できる以上の磁力があればよい。

【0031】磁石の好適な例としては、永久磁石ならびに電磁石を挙げることができる。その形状やサイズは特に限定されないが、マスクの開口部全体に基板面と垂直方向の吸引力が一樣に働くように、マスク開口部以上の大きさであることが望ましい。また、1つの磁石によって要求される面積に磁場を発生させてもよいが、複数の磁石を貼り合わせたり、所定の間隔で並べるなどしたものを利用することもできる。基板との距離については、マスクに十分な磁力が及ぶ範囲であれば特に限定されない。

【0032】永久磁石の好適な材料としては、純鉄、炭素鋼、W鋼、Cr鋼、Co鋼、KS鋼などの焼入硬化磁石材料、MK鋼、Alnico鋼、NKS鋼、Cunico鋼などの析出硬化磁石材料、OPフェライト、Baフェライトなどの焼結磁石材料ならびにSm-Co系やNd-Fe-B系に代表される各種希土類磁石材料などが挙げられるが、以上のものに限定はされない。これらの材料をバルク的に用いることが多いが、粉末をゴムや樹脂に混入したり、粉末を加圧成型したものを磁石として用いてもよい。

【0033】電磁石は、磁場発生時のON、OFFならびに磁力を電氣的に制御できることから、本発明において特に好適に用いられる。構造は特に限定されないが、導線を複数回巻いたソレノイドコイル内に磁心を挿入したものが特に望ましい。磁心材料としては、永久磁石材料として上記に挙げたものの他に、ケイ素鋼板、Al-F

e合金、Ni-Fe合金（パーマロイ）などの金属磁性材料、Mn-Zn系、Ni-Zn系、Cu-Zn系などのフェライト磁性材料、カーボニル鉄、Moパーマロイ、センダストなどの微粉末を結合剤とともに圧縮成型させたの圧粉磁性材料などが挙げられる。このような電磁石は単独で用いてもよいが、複数の電磁石を組み合わせ、磁場発生源とすることもできる。

【0034】マスクの好適な材料としても上記の磁性材料を挙げることができる。これらの材料を薄い板状に成型したものからマスクを作製することが好ましいが、ゴムや樹脂に磁性材料の粉末を混入してフィルム状に成型したものをを用いることもできるので、マスクの材料組成を一概に規定できない。磁石による吸引力を効率よく発現させるには、マスクが、磁性元素であるFe、Co、Niのうち1種類以上の元素を、組成比において合計1%以上（1種類の場合には単独で1%以上）含んでいることが望ましく、さらに、合計20%以上含んでることがより望ましい。作製されたマスクには磁場によって吸引力が働くが、マスク自体は、はじめから磁化されていても、そうでなくてもよい。必要に応じて、磁化した材料からマスクを作製したり、マスクを作製してから磁化させることもできる。

【0035】マスク開口部の形状とサイズは、基本的には有機電界発光素子のパターン加工のそれに等しい。しかしながら、有機電界発光素子におけるあるパターン加工は、1枚のマスクを用いて一度に実現されてもよいし、複数のマスクを組み合わせたり、1枚のマスクと基板の相対的な位置をずらすなどして複数回に分けて実現されてもよいので、両者のパターンが一致している必要はない。前述のディスプレイ用途のように、素子において繰り返し周期を持つパターンを1枚のマスクで実現する場合には、マスクのパターンピッチの好適な例として2mm、さらに好ましい例として500 μ mを例示することができる。

【0036】マスクの厚さについては、その強度や大きさ、パターンサイズにもよるので一概には示せない。必要以上に厚くマスクの強度が大きすぎると、基板との密着性を向上させるのに大きな磁力が要求され、基板のたわみにマスクを追従させることも難しくなる。目安としては、2mm以下の厚さが好適な例として挙げられる。本発明は微細なパターン加工について特に効果的であり、パターンピッチのさらに好ましい例として500 μ mを例示している。この場合、例えば開口部が300 μ mであればマスクの残り幅は200 μ mということになる。良好なパターン精度を達成するためには、マスクの厚さは残り幅（この場合は200 μ m）の5倍以下であることが望ましく、さらに、残り幅以下であることが特に望ましい。したがって、微細なパターン加工に対応するマスクのより好適な厚さとしては、500 μ m以下を例示することができる。

【0037】有機電界発光素子に用いられる基板の表面が平面である場合には、マスクと基板との均一な密着性を実現するために、高い平面性を有するマスクを使用する方が有利である。しかしながら、微細なパターンに対応するために上述のようにマスクの厚さを薄くすると、マスクの作製工程の途中で変形を受けやすくなり、マスクにうねりが生ずるなどして平面性が損なわれることがある。このような場合には、焼き鈍しなどの方法を利用してマスクの平面性を向上させてもよい。さらに、マスクは適当な形状のフレームに固定された状態で使用されることが多いが、その際も、マスクにテンションを掛けながらフレームに固定するなどして、マスクの平面性を理想状態に近づけるようにすべきである。

【0038】本発明の製造方法では、有機電界発光素子の製造面とマスクとを密着させた際に、マスクが基板上に成膜された有機層などを傷つけるのを防ぐために、有機電界素子の非発光部分にクッションの役割を果たすスペーサーを配置することが好ましい。このスペーサーは前記ブラックマトリクス全部あるいは一部を兼用することもできる。スペーサーの作製方法や材質は特に限定されるものではないが、フォトリソグラフィー法などを利用して、マスクの接触から発光部分を効率よく保護できるように、あらかじめ基板上に配置しておくことが工程的には容易である。スペーサーの高さは、有機電界発光素子の発光部分の厚さより高く、蒸着物の回り込みによりパターン加工精度が悪化しない程度に必要であり、通常は0.5~100 μ mの範囲で形成されるが、特に限定されるものではなく、条件に応じて最適化すればよい。

【0039】上記スペーサーの機能は、マスクの基板接触面に部分的に突起を設けて、その突起を有機電界発光素子の非発光部分に接触させることで、あるいは、マスク全面に樹脂などの比較的柔軟性のある物質をコーティングすることでも達成できる。突起やコーティングの材料は特に限定されるものではないが、フォトリソグランドを利用して形成するのが工程的に容易である。

【0040】

【実施例】以下、実施例および比較例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0041】実施例1

28×36mm、厚さ50 μ mのコパール（組成比はFe54%、Ni29%、Co17%）板に、ウェットエッチングによって開口部を設けたマスクを用意した。1つの開口部の主な部分は長方形であり、短辺、長辺方向の長さはそれぞれ200 μ m、15mmである。この開口部は短辺方向にピッチ300 μ mで16個繰り返されている。すなわち、中央部分はピッチ300 μ m（開口部幅200 μ m、残り幅100 μ m）×16本のストライプ形状のマスクである。また、外部との電氣的接続を

容易にするために、この長方形開口部の長辺方向両側は、さらに7.5mmの間に1.27mmピッチ（開口部幅600 μ m）まで連続的に広げられている。上記のマスクは外形が等しい2mm幅のステンレス鋼枠にレーザー融着によって固定されている。このマスクをステンレス鋼枠側が蒸着源（下側）を向くように真空蒸着装置内に固定して、反対のコパール板側（上側）に、38 \times 46mm、厚さ1.1mmのガラス基板、34 \times 42mm、厚さ3mmの板磁石を順に置いて固定した。板磁石は日立金属株式会社製の希土類磁石（H-23CV）を用いた。装置内の真空度が 5×10^{-4} Pa以下になるまで排気した後、アルミナるつぽを用いた抵抗加熱蒸着法によって金属Alを1nm/sの速度で150nm蒸着した。なお、膜厚分布を平均化するために、蒸着中は基板を回転させた。

【0042】蒸着後にガラス基板を取り出し、基板表面に蒸着されたAl電極を顕微鏡で観察した写真が図1である。長辺方向の中央部における電極幅は200 μ mであった。また、電極ピッチを広げた部分を利用してテストで抵抗値を測定したところ、16本の電極間に電氣的短絡は皆無であり、隣り合う電極間の抵抗は測定限界である20M Ω 以上であった。

【0043】比較例1

蒸着の際に磁石を使用しなかった以外は実施例1と同様にしてAl電極をパターン加工したところ、図2に示すとおり、電極幅の平均値は270 μ mであった。しかし、複数箇所において蒸着されたAlの大きな回り込みが見られ、16本中隣り合う10組の電極間が電氣的に短絡していた。

【0044】実施例2

開口部幅が250 μ m、残り幅が50 μ m（ピッチは300 μ mと同じである）であること以外は、実施例1と同様にしてAl電極をパターン加工した。蒸着されたAl電極を顕微鏡で観察した写真が図3である。電極幅は255 μ mであった。また、電極間の電氣的短絡は皆無であり、隣り合う電極間の抵抗は測定限界である20M Ω 以上であった。

【0045】比較例2

蒸着の際に磁石を使用しなかった以外は実施例2と同様にしてAl電極をパターン加工したところ、図4に示すとおり、隣り合うすべての電極同士が重なり合い、電極幅は測定不可能だった。抵抗値の測定においても、隣り合うすべての電極間は電氣的に短絡状態となっていた。

【0046】実施例3

ITO透明電極膜（電子ビーム蒸着品、15 Ω /□）の付いた厚さ1.1mmのガラス基板を38 \times 46mmの大きさに切断し、フォトリソグラフィ法によってITOを30.0 μ mピッチ（ITO残り幅270 μ m） \times 32本のストライプ状にパターン加工した。ITOストライプの長辺方向片側は、外部との電氣的接続を容易にす

るために1.27mmピッチ（開口部幅800 μ m）まで広げられている。この基板の洗浄を行い、UV-オゾン処理を施した。これを真空蒸着装置内に固定して、装置内の真空度が 2×10^{-4} Pa以下になるまで排気した。正孔輸送材料であるビス（*m*-メチルフェニルカルバゾール）をタンタルボートから抵抗加熱方式によって0.3nm/秒の速度で120nm蒸着し、0.35wt%キナクリドンをドーピングした8-ヒドロキシキノリンアルミニウム（Alq3）を0.3nm/秒の速度で30nm、さらに、Alq3を0.3nm/秒の速度で70nmを順次蒸着した。以上の有機物の蒸着は基板全面に行った。次に、実施例1と同様に磁石を用いて、ITOと電極のストライプパターンが直交するようにマスクをセットした。真空中において、すでに成膜された有機層をリチウム蒸気さらしてドーピング（膜厚換算量1nm）した後、Alを0.5nm/秒の速度で150nmの厚さに蒸着した。

【0047】得られた32 \times 16画素の単純マトリクス有機電界発光素子を線順次駆動により発光させたところ、明瞭な文字表示が可能であった。発光領域を顕微鏡で観察した写真を図5に示す。1つの画素は270 μ m \times 255 μ mであり、それぞれの辺の長さは実際にパターン加工されたITOおよびAl電極幅に対応していた。

【0048】実施例4

発光層用マスクとして、外形120 \times 84mm、厚さ25 μ mのNi板に開口部を設けたマスクを用意した。開口部の基本形状は長さ67.2mm、幅100 μ mのストライプであり、ピッチ300 μ mで幅方向に272本が並んでいる。図6に模式的に示すように、各ストライプ状開口部2aには、開口部の変形を防止するために4.8mmごとに幅20 μ mの渡り線3が存在している。陰極用マスクとしては、外形120 \times 84mm、厚さ100 μ mのコパール板に、ウェットエッチングによって開口部を設けたマスクを用意した。図7に模式的に示すように、各ストライプ状開口部2bは長さ100mm、幅270 μ mであり、ピッチ600 μ mで幅方向に100本が並んでいる。上記2種類のマスクを、その平面性を損なわないように注意しながら、電子ビーム溶接法によって外形が等しい2mm幅のステンレス鋼枠に固定した。

【0049】実施例3と同じITO透明電極膜のついたガラス基板10を120 \times 100mmの大きさに切断し、図8のように通常のフォトリソグラフィ法によってITOを100 μ mピッチ（ITO残り幅90 μ m） \times 816本のストライプ20にパターン加工した。次に、非感光性ポリイミドにフクロシアニン系酸化縮合物を主成分とする黒色顔料を混合したペーストを上記基板上にスピンコート法により塗布し、クリーンオープンによる窒素雰囲気下で140 $^{\circ}$ C、10分間のセミキュアを

行った。ポジ型フォトリソストを用いた通常のフォトリソグラフィ法により上記ポリイミド層をパターン加工した後で、280℃、30分間のキュアを行い、スパーサーとブラックマトリクスとを兼ねた厚さ1.0μmの黒色層を形成した。図9に示すように、この黒色層30には70×250μmの開口部31が設けられており、開口部からは下地のITOストライプ20の中心部分が露出している。また、黒色層の体積抵抗率は $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上あり、良好な絶縁性を有していた。

【0050】この基板を洗浄し、UV-オゾン処理を施した後で、真空蒸着機に固定して装置内の真空度が $2 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 以下になるまで排気した。まず、それぞれ正孔輸送材料として、銅フタロシアニン(20nm、ビス(m-メチルフェニルカルバゾール))を100nm、基板全面に蒸着して正孔輸送層32を形成した。次に、発光層用マスクを基板前方に配置し、基板後方に110×100mm、厚さ10mm、残留磁束密度0.3Tのフェライト基板磁石を置いて、これらを固定した。この際、マスクのストライプ状開口部2aと基板のITOストライプ20との中心線が一致し、かつ、渡り線3が黒色層開口部31を干渉しないように位置をあわせた。真空中で、青色発光層40として0.3wt%のペリレンをドーピングしたビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリノラト)-p-パラフェニルフェノラトアルミニウム(BAlq3)を30nm、さらに、BAlq3を70nm順次蒸着した。発光層用マスクを基板に対して1/3ピッチだけずらしてから基板と磁石とを固定し、隣のITOストライプ上に緑色発光層41として0.3wt%のキナクリドン(2-メチル-8-ヒドロキシキノリノラト)-p-パラフェニルフェノラトアルミニウム(BAlq3)を30nm、さらに、Alq3を90nm順次蒸着した。同様に、さらに隣のITOストライプ上に赤色発光層42として0.3wt%の4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ラジメチルアミノスチリル)-4-ピラン(DCM)をドーピングしたAlq3を30nm、さらに、Alq3を80nm順次蒸着した。それぞれの発光層は図10のようにITOストライプ20の3本おきに配置され、ITO露出部分を完全に覆っている。この後、発光層用マスクを取り外し、基板全面に発光層被覆層43としてAlq3を20nm蒸着した。次に、陰極用マスクを基板前方に配置し、基板後方に前記と同じ磁石を置いて、これらを固定した。この際、マスクのストライプ状開口部2bが、基板のITOストライプ20と直交し、しかも、黒色層開口部31の中心に一致するように位置をあわせた。真空中において、すでに成膜された有機層をリチウム蒸気にさらしてドーピング(膜厚換算量1nm)した後、Alを200nmの厚さに蒸着して陰極とした。この段階では、陰極50aは図11のようにピッチ600μm(電極幅275μm)である。さらに、陰極用蒸着マスクを基板に対して1/2ピッチだけずらしてから基板と磁石とを固定し、同様にLiド

ーピングとAl陰極の蒸着をすることで、1回目に成膜した陰極の隙間に同じ電極幅の陰極50bを形成した。図12および13に模式的に示すように、最終的に816本のITOストライプ上に赤、緑、青色(RGB)の発光層が交互に並び、ITOと直交するようにピッチ300μmの陰極が200本並ぶ単純マトリクス型カラーディスプレイが得られた。RGBからなる3つの発光領域が1画素を形成するので、本ディスプレイは300μmピッチで272×200画素を有することになる。なお、図13では説明を容易にするために黒色層30の厚さが発光部分より薄く描かれているが、実際には発光部分より厚く形成されており、マスクとの接触から発光部分を保護するスパーサーとしての機能を十分に果たしていた。

【0051】作製したディスプレイを発光させたところ、各発光領域はRGBそれぞれ独立の色で発光しており、発光層を蒸着する際に蒸着物が他の発光領域に回り込むことに起因する発光色のにじみなどは認められなかった。同様にストライプ状の陰極同士の短絡も皆無であった。発光領域の大きさは70×250μmであり、黒色層の開口部サイズと一致していた。また、線順次駆動により明瞭なパターン表示と、そのマルチカラー化が可能であった。

【0052】

【発明の効果】本発明によれば、ウェットプロセスを用いることなく、良好なパターン加工精度をもつ有機電界発光素子を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1によってパターン加工されたAl電極のパターンの顕微鏡写真である。

【図2】比較例1によってパターン加工されたAl電極のパターンの顕微鏡写真である。

【図3】実施例2によってパターン加工されたAl電極のパターンの顕微鏡写真である。

【図4】比較例2によってパターン加工されたAl電極のパターンの顕微鏡写真である。

【図5】実施例3によってパターン加工された有機電界発光素子の画素部分のパターンの顕微鏡写真である。

【図6】実施例4で使用する発光層用マスクの概要を説明する平面図である。

【図7】実施例4で使用する陰極用マスクの概要を説明する平面図である。

【図8】実施例4の有機電界発光素子の概要を説明する平面図である(ITOパターン加工段階)。

【図9】実施例4の有機電界発光素子の概要を説明する平面図である(黒色層形成段階)。

【図10】実施例4の有機電界発光素子の概要を説明する平面図である(RGB発光層形成段階)。

【図11】実施例4の有機電界発光素子の概要を説明する平面図である(1回目の陰極形成段階)。

【図12】実施例4で作製した有機電界発光素子の概要を説明する平面図である。

【図13】図12のAA'断面図である。

【符号の説明】

1a、1b マスク部分

2a、2b ストライプ状開口部

3 渡り線

10 ガラス基板

20 ITOストライプ

30 黒色層

31 黒色層開口部

32 正孔輸送層

40 青色発光層

41 緑色発光層

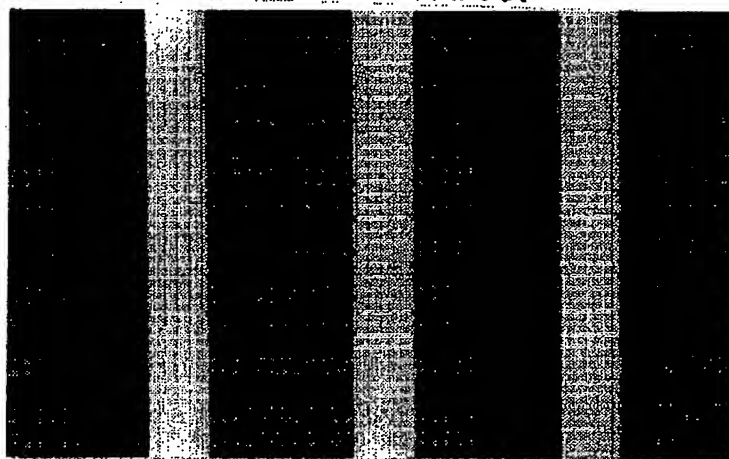
42 赤色発光層

43 発光層被覆層

50a、50b 陰極

【図1】

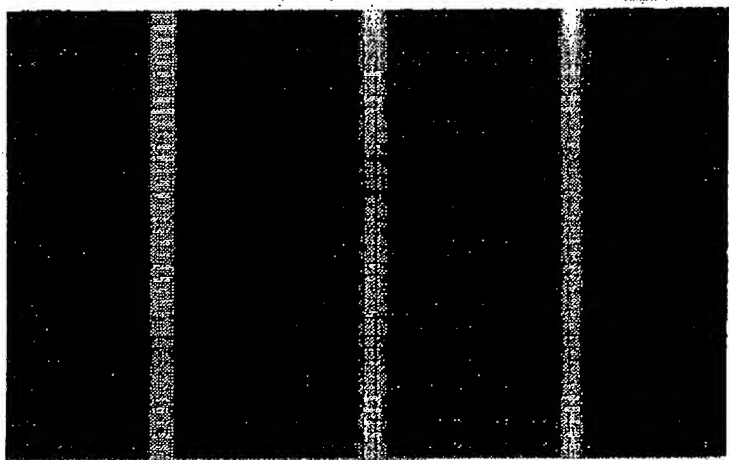
図面代用写真



300 μm

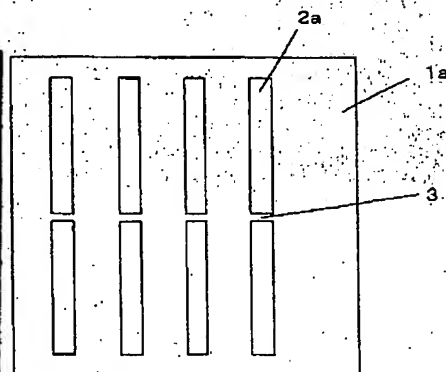
【図2】

図面代用写真

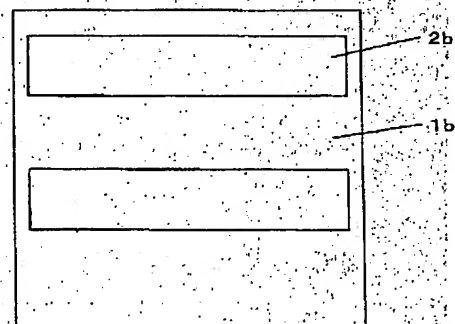


300 μm

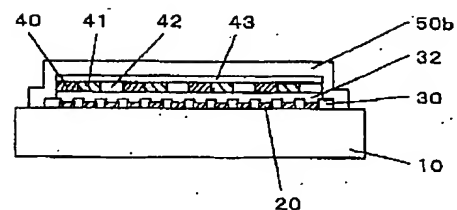
【図6】



【図7】

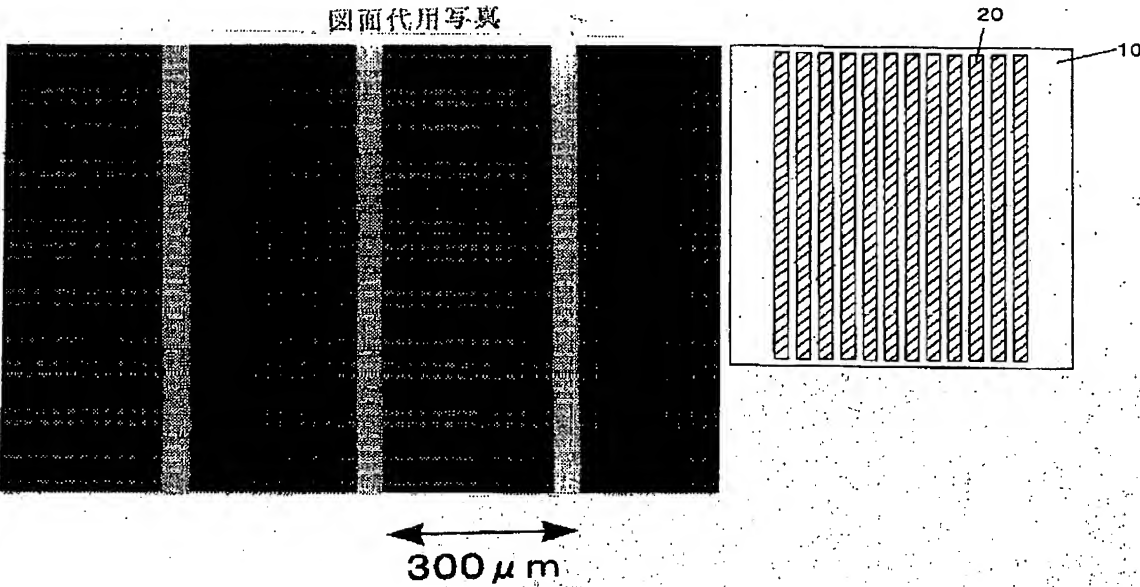


【図13】



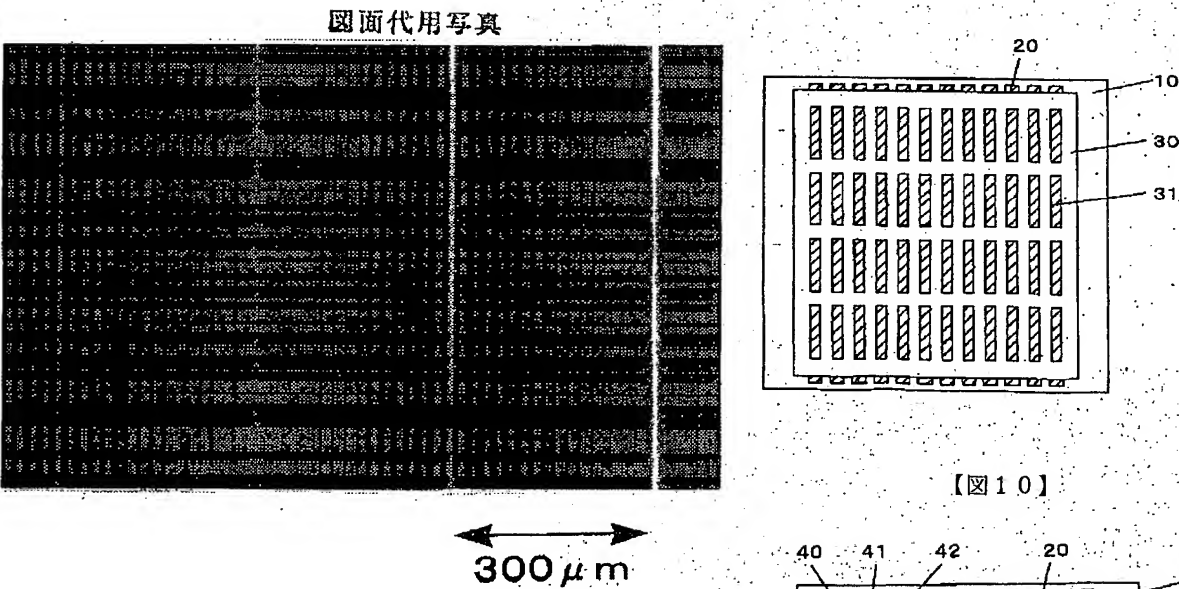
【図3】

【図8】

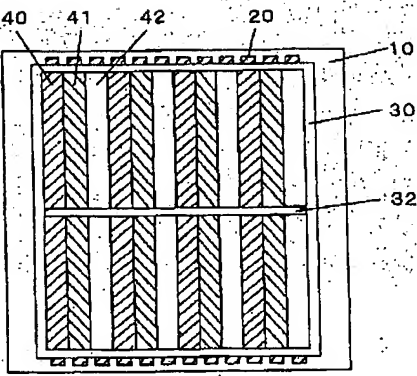


【図4】

【図9】

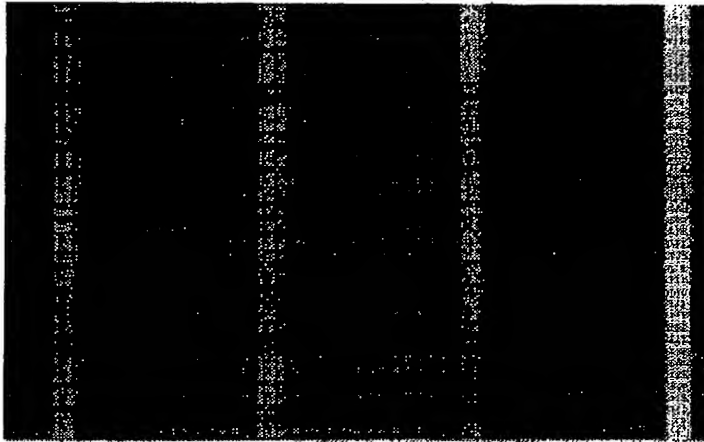


【図10】



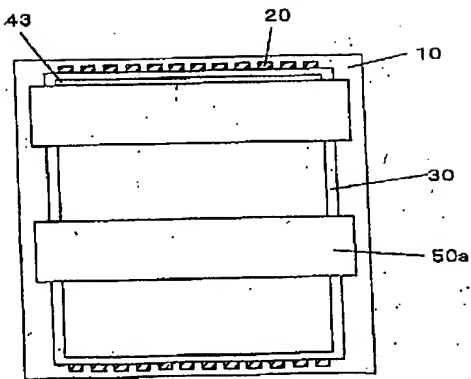
【図5】

図面代用写真



300 μ m

【図11】



【図12】

